

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-295491

(43)Date of publication of application : 01.12.1988

---

(51)Int.Cl. C04B 41/88

---

(21)Application number : 62-129441 (71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1987 (72)Inventor : KONDO KAZUO  
MORIKAWA ASAOK

---

## (54) METALLIZING COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the formation of pores between substrate and conductor or in the conductor itself and to improve the airtightness by using a metallizing compsn. consisting of specified amts. of CuO, Cu, Pd, Pt, MnO and Ag<sub>2</sub>O.

CONSTITUTION: This metallizing compsn. is composed of 100 parts Cu-based principal component, 20W80 parts Pd and/or Pt and  $\leq$ 10 parts MnO<sub>2</sub> and/or  $\leq$ 5 parts Ag<sub>2</sub>O. The principal component consists of 50W90wt.% CuO and 10W50wt.% Cu. The metallizing compsn. is used to form a metallized surface on ceramics baked at low temp. and improves the airtightness.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-295491

⑤Int.Cl.

C 04 B 41/88

識別記号

厅内整理番号

C-7412-4G

④公開 昭和63年(1988)12月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

③発明の名称 メタライズ組成物

①特願 昭62-129441

②出願 昭62(1987)5月26日

③発明者 近藤 和夫 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

④発明者 森川 朝男 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑤出願人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

## 明細書

## 1. 発明の名称

メタライズ組成物

## 2. 特許請求の範囲

重量基準で、CuO 50～90%及びCu 10～50%よりなる主成分100部に対し、Pd及びPtのうちから選ばれる一種以上20～80部並びにMnO<sub>2</sub> 10部以下及びAgO 5部以下のうちから選ばれる一種以上を添加してなるメタライズ組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は、低温焼成セラミックスに金属化面を形成するに際してセラミックスと同時に焼成可能な低触点低抵抗導体材料、既中高密度多層セラミック配線基板のスルーホール内壁の導体材料に好適に利用される。

## 「従来の技術」

近年、ICパッケージ、多層配線基板等の超高密度化、高性能化、低価格化の傾向に対応す

べく、銅又は酸化銅を主成分とし導体部の気密性の良好なメタライズ組成物が要請されている。「発明が解決しようとする問題点」

しかし、酸化銅を主成分とするものは、還元又は中性雰囲気で加熱されてCuOがCuに還元され導体化する際に体積収縮を生じる。他方、銅を主成分とするものは、大気中における脱脂工程段階でCuが酸化されて逆に体積膨張を生じる。かかる体積収縮、膨張に伴い、セラミックスや導体部にクラックが入るおそれがあった。

また、メタライズ組成物がスルーホールに充填されている場合には、上記の収縮に加えてCuとセラミックスとの焼成収縮率の不一致に起因して、スルーホール内壁と導体との間に空隙を生じたり、導体部にクラックを生じて、導通不良を招来することがあった。

本発明は、かかる問題点を解決し、気密性の良好な導体材料を提供することを目的とする。「問題点を解決するための手段」

その手段は重量基準で、CuO 50～90%及

び Cu 10 ~ 50% よりなる主成分 100 部に対し、Pd 及び Pt のうちから選ばれる一種以上 20 ~ 80 部並びに MnO<sub>2</sub> 10 部以下及び Ag<sub>2</sub>O 5 部以下のうちから選ばれる一種以上を添加するところにある。

#### 「作用」

Cu 及び CuO は、セラミックグリーンシートとともに還元又は中性雰囲気で加熱還元されて導体化する。Cu と CuO との含有比を上記の一定範囲に限ったのは還元工程における CuO の還元による体積収縮と脱脂工程における Cu の酸化による体積膨脹とを相殺させ、全体の体積変化を最少限に抑えるためである。

Pd 及び Pt は、Cu 及び CuO とともに必要な導電性を確保するほか、高温においてもほとんど酸化も還元もされないため、導体全体としての体積変化率を更に低くする。但し、それらの含有量が Cu 等 100 部に対し 20 部に満たないと空隙やクラックが発在し、80 部を超えると導体抵抗が大きくなつて、スルーホールが数

ヶ所も連なるような配線には若干不利となる。MnO<sub>2</sub> は還元されて Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO ないし Mn となり、基板中のセラミックや結晶化ガラスと鋼との濡れ性を高める。但し、その含有量が 12 重量% を超えると鋼粒子同志の焼結を妨げ、リーグ不良又は抵抗増大を招来するので 12 重量% 以下とした。Ag<sub>2</sub>O は水素雰囲気中 100 °C で還元されて Ag となり、所謂銀ろうと称される Cu-Ag 合金の液相を鋼粒子間の境界に局部的に形成し、鋼粒子同志を緻密に焼結させる。但し、その含有量が 8 重量% を超えると上記銀ろうが基板上で玉となつてしまい、基板との密着強度の低下を招来するので 8 重量% 以上とした。而して、以上の MnO<sub>2</sub> 及び Ag<sub>2</sub>O の作用により、基板と導体との間又は導体自身の内部に気孔が生じるのを防止し、気密性を高めるのである。

#### 「実施例」

1) 本出願人の出願に係る特開昭 59-92948 号公報記載の発明「結晶化ガラス体」に開示さ

れた実施例の試料 № 5 と同様、重量比で ZnO 4%、MgO 1.8%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.8%、SiO<sub>2</sub> 58%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 各 1% の組成となるよう、ZnO、MgCO<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 及び H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を秤量、ワイカイ機にて混合、アルミナルツボを用いて 1450 °C にて溶解、水中に投入、急冷してガラス化した後、アルミナ製ポールミルにて平均粒径 2 μ に粉碎してフリットを製造。

2) 上記フリットに有機質の結合剤と溶剤を混合してスラリー化し、ドクターブレード法によって厚さ 0.6 mm のグリーンシートを製造。

3) 平均粒径 5 μ の CuO、同 1.5 μ の Cu、同 8 μ の Pd、同 8 μ の Pt、MnO<sub>2</sub> 粉末及び Ag<sub>2</sub>O 粉末を第 1 表の組成に混合し、有機質結合剤と溶剤を配合してメタライズペーストを製造。

第 1 表

メタライズベースト ベースト 番号	合計 100 wt 部				Ag <sub>2</sub> O [wt%]	MnO <sub>2</sub> [wt%]	CuO [wt%]	Pd [wt%]	Pt [wt%]
	CuO [wt%]	Cu [wt%]	Pd [wt%]	Pt [wt%]					
№ 1	90	10	30	-	8	8	2	60	-
№ 2	80	20	-	-	5	2	-	-	-

4) 前記2)のグリーンシートの表面に、Pd及びPtを含有していないことを除くほかは上記3)のメタライズベーストと同質のベーストを厚さ20μmで、長さ40mm、幅0.5mmの帯状に1mm間隔で40条の導電層となるパターンをスクリーン印刷。

5) 上記帯状のパターンの200箇所に800μmの貫通孔を設け、この貫通孔に上記3)のメタライズベーストを充填し、上記帯状のパターンに対して直角方向で上記貫通孔を通る位置に同じ帯状のパターンを上記4)のベーストでスクリーン印刷。

6) スクリーン印刷したグリーンシートを8枚とベースとなる肉厚のシート1枚を積層し、熱圧着したのち、50×50mmに切断。

7) 切断した積層体を大気中8時間で750°Cまで昇温、加熱し、0.2~1.0時間保持。

8) 次いで積層体を水蒸気囲気中に移し、常温より昇温速度0.5°C/分で850°Cまで加熱し、0.5~1.5時間保持したのち、水蒸気囲気

中950°Cで焼成。

以上1)~8)の工程によって第1図に示すように各層のパターン1, 1...1が貫通孔2, 2...を通じて電気的に導通した、7枚の絶縁基板からなる多層基板8を製造した。

多層基板8についてHgディテクターを用いて気密性を測定したところメタライズベーストN1, N2いずれの場合も  $1 \times 10^{-8} \text{ cc/std.sec}$  以下であった。

#### 「効果」

導体部の気密性が向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例に係る製造法に従って製造された多層基板の断面図を示す。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社

代表者 鈴木亨



手続補正書(自発)

昭和62年7月3日

特許庁長官 小川邦夫 殿



#### 1. 事件の表示

昭和62年特許願 第129441号

#### 2. 発明の名称

メタライズ組成物

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〔住所〕 郵便番号 467-91

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

〔氏名〕 (454) 日本特殊陶業株式会社

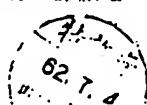
代表者 鈴木亨

(電話 (052) 264-4821)



#### 4. 補正の対象

明細書中、特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄。



## 5.補正の内容

- (1)本願、特許請求の範囲を別紙の通り訂正します。
- (2)明細書第1頁下から第5行目中、「スルーホール内壁」を「スルーホール内部」に訂正します。
- (3)同第8頁第8行目中、「 $AgO$ 」を「 $Ag_2O$ 」に訂正します。
- (4)同第5頁下から第5行目中、「5μの $CuO$ 」を「1.5μの $CuO$ 」に訂正します。

## (特許請求の範囲)

「重量基準で、 $CuO$  50～90%及び $Cu$  10～60%よりなる主成分100部に対し、 $Pd$ 及び $Pt$ のうちから選ばれる一種以上20～80部並びに $MnO_2$  10部以下及び $Ag_2O$  5部以下のうちから選ばれる一種以上を添加してなるメタライズ組成物。」

以上